

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BJ

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80280

(P2002-80280A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 35/52		C 0 4 B 41/88	U 4 G 0 0 1
35/565			V 4 G 0 3 2
35/80		35/54	B
41/88			C
			E
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

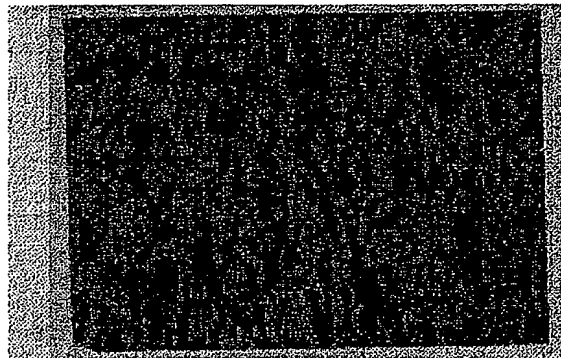
(21) 出願番号	特願2001-129070(P2001-129070)	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成13年4月26日(2001.4.26)	(72) 発明者	河合 千尋 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-189943(P2000-189943)	(72) 発明者	仲田 博彦 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
(32) 優先日	平成12年6月23日(2000.6.23)	(74) 代理人	100083910 弁理士 山本 正緒
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高熱伝導性複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱膨張係数が小さく且つ熱伝導率が比較的高く、安価でヒートシンク材料として好適な複合材料を提供する。

【解決手段】 黒鉛粉末と、A g や C u を主成分とし、4 A 族、5 A 族、6 A 族元素から選ばれた T i などを含む合金粉末とを混合し、真空下若しくは H e、A r 又は水素を含むガス雰囲気下に合金の融点以上で加熱し、黒鉛粒子表面に T i C などの金属炭化物の被覆層を形成すると同時に焼結体とする。得られた複合材料は、相対密度が70%以上、室温での熱伝導率が220 W/m・K以上、及び室温から200℃までの平均熱膨張係数が5~15×10⁻⁶/℃であり、半導体用シートシンクとして好適である。黒鉛粉末の代りに、炭素繊維又は S i C などの炭化物粉末を用いることもできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に被覆層を有する複合炭素粒子、複合炭素繊維、又は複合炭化物粒子からなる第一成分と、銀及び／又は銅を含む金属からなる第二成分との複合材料であって、上記第一成分である複合炭素粒子、複合炭素繊維、又は複合炭化物粒子の表面に形成された被覆層が、周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属の炭化物からなり、相対密度が70%以上、少なくともある特定方向における室温での熱伝導率が220W/m・K以上、及び少なくともある特定方向における室温から200℃までの平均熱膨張係数が $5 \sim 15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であることを特徴とする高熱伝導性複合材料。

【請求項2】 前記第一成分が表面に被覆層を有する複合炭素粒子であり、その炭素粒子の含有量が50～95体積%であることを特徴とする、請求項1に記載の高熱伝導性複合材料。

【請求項3】 前記第一成分が表面に被覆層を有する複合炭素繊維であり、その炭素繊維の含有量が30～95体積%であることを特徴とする、請求項1に記載の高熱伝導性複合材料。

【請求項4】 前記第一成分が表面に被覆層を有する複合炭化物粒子であって、その炭化物粒子の含有量が15～85体積%であることを特徴とする、請求項1に記載の高熱伝導性複合材料。

【請求項5】 前記第一成分の表面に形成された被覆層の厚さが0.01～3μmであることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料。

【請求項6】 前記第一成分の表面に形成された被覆層の厚さが0.05～1μmであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料。

【請求項7】 前記第一成分の表面に形成された被覆層が炭化チタンを主成分とすることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料。

【請求項8】 前記第二成分が銀及び銅からなり、その第二成分中の銅含有量が20体積%以下又は80体積%以上であることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料。

【請求項9】 相対密度が95%以上、少なくともある特定方向における室温での熱伝導率が250W/m・K以上であることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料。

【請求項10】 相対密度が99%以上、少なくともある特定方向における室温での熱伝導率が270W/m・K以上であることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料を用いた半導体用ヒートシンク部材。

【請求項12】 請求項11の半導体用ヒートシンク部材を用いた半導体装置。

【請求項13】 表面に被覆層を有する複合炭素粒子、複合炭素繊維、又は複合炭化物粒子からなる第一成分と、銀及び／又は銅を含む金属からなる第二成分との複合材料の製造方法であって、

黒鉛粉末、炭素繊維、又は炭化物粉末を準備すると共に、銀及び／又は銅を主成分とし、周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金粉末を準備する第1工程と、

これらの粉末の混合物を成形して成形体とする第2工程と、

その成形体を、0.0133Pa以下の真空中、若しくはヘリウム、アルゴン又は水素を含むガス雰囲気において、前記合金の融点以上の温度で加熱して、黒鉛粒子、炭素繊維、又は炭化物粒子の表面に周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属の炭化物からなる被覆層を形成すると同時に、焼結体とする第3a工程と、を含むことを特徴とする高熱伝導率複合材料の製造方法。

【請求項14】 表面に被覆層を有する複合炭素粒子、複合炭素繊維、又は複合炭化物粒子からなる第一成分と、銀及び／又は銅を含む金属からなる第二成分との複合材料の製造方法であって、

黒鉛粉末、炭素繊維、又は炭化物粉末を準備すると共に、銀及び／又は銅を主成分とし、周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金塊又は合金粉末若しくはその成形体を準備する第1工程と、

該黒鉛粉末、炭素繊維、又は炭化物粉末を成形して成形体とする第2工程と、

その成形体を前記合金塊又は合金粉末若しくはその成形体と接触させ、0.0133Pa以下の真空中、若しくはヘリウム、アルゴン又は水素を含むガス雰囲気において、該合金の融点以上の温度で加熱して、黒鉛粒子、炭素繊維、又は炭化物粒子の表面に周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属の炭化物からなる被覆層を形成すると同時に焼結体とし、且つ該焼結体中に溶解した前記合金を溶浸させる第3b工程と、を含むことを特徴とする高熱伝導率複合材料の製造方法。

【請求項15】 前記第3a工程又は第3b工程において、焼結温度を高くするか又は焼結時間を長くして、金属の一部を溶出又は揮発させて多孔体とした後、この多孔体を銀及び／又は銅の金属塊又は金属粉末若しくはその成形体と接触させ、非酸化性雰囲気下に該金属の融点以上に加熱して、溶解した金属を多孔体中に溶浸させて溶浸体とすることを特徴とする、請求項13又は14に記載の高熱伝導性複合材料の製造方法。

【請求項16】 前記第3a工程又は第3b工程で得られた焼結体を、更に大気中又は不活性ガス雰囲気中にて焼結体中の金属の融点以上に予備加熱し、600MPa

以上の圧力で鍛造することを特徴とする、請求項13又は14に記載の高熱伝導性複合材料の製造方法。

【請求項17】 前記第一成分が表面に被覆層が形成された複合炭素粒子であって、前記焼結体中の炭素粒子の含有量が50～95体積%であることを特徴とする、請求項13～16のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料の製造方法。

【請求項18】 前記第一成分が表面に被覆層が形成された複合炭素繊維であって、前記焼結体中の炭素繊維の含有量が30～95体積%であることを特徴とする、請求項13～16のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料の製造方法。

【請求項19】 前記第一成分が表面に被覆層が形成された複合炭化物粒子であって、前記溶浸体中の炭化物粒子の含有量が15～85体積%であることを特徴とする、請求項13～16のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料の製造方法。

【請求項20】 前記第3a工程又は第3b工程における加熱温度が、前記合金粉末の融点を越え且つ(該融点+50)℃未満であることを特徴とする、請求項13～19のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料の製造方法。

【請求項21】 前記各第2工程において、冷間又は温間での静水圧成形により成形体を得ることを特徴とする、請求項13～20のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料の製造方法。

【請求項22】 前記各第2工程において、成形圧力が300MPa以上であることを特徴とする、請求項13～21のいずれかに記載の高熱伝導性複合材料の製造方法。

【請求項23】 表面に被覆層を有する複合炭化ケイ素粒子からなる第一成分と、銀及び／又は銅を含む金属からなる第二成分との複合材料の製造方法であって、炭化ケイ素粉末を、不活性ガス雰囲気中又は真空中において2000℃以上の温度で加圧焼結し、炭化ケイ素の多孔体を形成する工程と、

その炭化ケイ素の多孔体を、銀及び／又は銅を主成分とし、周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金塊又は合金粉末若しくはその成形体と接触させ、0.0133Pa以下の真空下、若しくはヘリウム、アルゴン又は水素を含むガス雰囲気中において、該合金の融点以上の温度で加熱して、炭化ケイ素粒子の表面に周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属の炭化物からなる被覆層を形成すると同時に、溶融した前記合金を多孔体中に溶浸させる工程と、を含むことを特徴とする高熱伝導性複合材料の製造方法。

【請求項24】 得られた複合材料を前記溶浸温度よりも高い温度で加熱して、金属の一部を溶出又は揮発させて再び多孔体とした後、この多孔体を銀及び／又は銅の

金属塊又は金属粉末若しくはその成形体と接触させ、非酸化性雰囲気下に該金属の融点以上に加熱して、溶融した金属を多孔体中に溶浸させることを特徴とする、請求項23に記載の高熱伝導性複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置用のヒートシンク材料などとして使用される高い熱伝導率を有する複合材料、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、搭載された半導体素子からの発熱を放熱するために、半導体装置には高熱伝導率材料のヒートシンクが取り付けられている。ヒートシンク材料に必要な物性としては、熱伝導率がCu(395W/m・K)と同等かそれ以上であって、熱膨張係数がCu(16.9×10⁻⁶/°C)以下であることが目安となっている。

【0003】従来から、ヒートシンク材料としては、半導体レーザーやマイクロ波素子などの半導体素子を搭載した電子部品の発熱量が小さかったため、熱伝導率が比較的低くても、半導体素子と熱膨張係数が近似しているAl₂O₃やAlNが用いられてきた。

【0004】しかし、最近では情報量の増大に合わせて半導体素子の大型化や高出力化が進み、発熱量の増大が問題となっている。例えば、AlNは熱伝導率も比較的良好であり、またSiやInPとの熱膨張係数が近いいため、最近まで使用に耐えているが、更なる高出力化や大型化に対応することは熱伝導率の点で難しい。そのため最近では、これら高出力の半導体素子を搭載するため、ヒートシンク材料として格段に優れた熱伝導率のものが要求されている。

【0005】また、ヒートシンク材料を熱膨張係数の観点から眺めると、GaAsのように熱膨張係数の大きい材料からなる半導体素子には、AlNでは対応が難しい。具体的には、各種半導体材料の熱膨張係数は、×10⁻⁶/°C(以下、ppm/°Cとも表記)単位で、Siが4.2、InPが4.5、GaAsが5.9程度であるため、ヒートシンク材料の熱膨張係数はこれらに近いことが望ましい。更には、ヒートシンク材料をそのヤング率の観点から眺めると、発生する熱応力が小さくなるため、ヤング率は小さいほど望ましい。

【0006】熱伝導率が最も高い材料はダイヤモンドやc-BN(立方晶窒化ホウ素)であるが、熱膨張係数についてはダイヤモンドが2.3ppm/°C、及びc-BNが3.7ppm/°Cと小さすぎ、且つこれらの材料はヤング率が830～1050GPaと非常に大きいので、ヒートシンクと半導体素子のロウ付け時やデバイスとしての使用時にヒートシンクと半導体素子との間に大きな熱応力が発生して破壊が起こり易くなる。

【0007】最近では、熱膨張係数が小さく且つ熱伝導

率が比較的高いヒートシンク材料として、セラミックスと金属を複合したAl-SiCのような各種の複合材料が提案されている。しかし、Alの熱伝導率が室温で約238W/m・Kと低いため、複合材料にした場合の熱伝導率にも上限が存在し、上記した高い熱伝導率を達成するための最近の要求レベルを満たすことはできない。Alの代わりに熱伝導率の高いCu(室温で395W/m・K)やAg(室温で420W/m・K)のような金属材料を用いることも考えられるが、これらはSiCとの濡れ性が極めて悪いために、CuやAgが本来持っている高い熱伝導性を十分に活かすことができない。

【0008】CuやAgとの濡れ性を向上させたヒートシンク材料として、ダイヤモンド-Ag系やダイヤモンド-Cu系の複合材料が特開平11-67991号公報に提案されている。これによれば、ダイヤモンド粉末とAg-Cu-Ti系粉末を混合し、成形した後、該合金の融点以上で加熱することにより、Ti成分がダイヤモンド粒子表面に拡散、反応して、表面にTiC層が形成される(焼結法)。TiCは熔融Cu又は熔融Agと濡れ性が高いため、結果としてダイヤモンド粒子と金属の界面が密着し、高い熱伝導率が得られるというものである。

【0009】また、このようなダイヤモンド-Ag系やダイヤモンド-Cu系の複合材料の製法として、特開平10-223812号には溶浸法が提案されている。この方法では、ダイヤモンド粉末とAg-Cu-Ti系粉末を混合、成形した後、該合金の融点以上で加熱してダイヤモンド粒子表面にTiC層を形成させた後、更に加熱してAg成分やCu成分を溶出揮発させて多孔体とし、これに熔融Ag-Cu合金を含浸させることにより、焼結法よりも高い相対密度と熱伝導率を持つ複合材料が得られる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記したダイヤモンド-Ag系やダイヤモンド-Cu系の複合材料に共通する問題として、①ダイヤモンドは極めて高価であること、②ダイヤモンドは硬度が高く、前述のようにその高いヤング率により半導体素子との接合界面に大きな熱応力が残ると共に、③ダイヤモンドを含む混合粉末を成形する時に金型を激しく摩耗させてしまう。その結果、ダイヤモンド-Ag系やダイヤモンド-Cu系の複合材料はコストが高み、実用化が極めて困難である。また、④溶浸法を用いたとしても、ダイヤモンド-Ag系やダイヤモンド-Cu系の複合材料を完全に緻密化させることは困難であるという問題があった。

【0011】本発明は、このような従来の事情に鑑み、高価なダイヤモンドを使用せずに、熱膨張係数が小さく且つ熱伝導率が比較的高く、安価でヒートシンク材料として好適な複合材料を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明が提供する複合材料は、表面に被覆層を有する複合炭素粒子、複合炭素繊維、又は複合炭化物粒子からなる第一成分と、銀及び/又は銅を含む金属からなる第二成分との複合材料であって、上記第一成分である複合炭素粒子、複合炭素繊維、又は複合炭化物粒子の表面に形成された被覆層が、周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属の炭化物からなり、相対密度が70%以上、少なくともある特定方向における室温での熱伝導率が220W/m・K以上、及び少なくともある特定方向における室温から200℃までの平均熱膨張係数が $5 \sim 15 \times 10^{-6}$ /℃であることを特徴とするものである。

【0013】上記本発明の高熱伝導性複合材料において、前記第一成分が表面に被覆層を有する複合炭素粒子又は複合炭素繊維であるとき、その炭素粒子又は炭素繊維の含有量が30~95体積%であることが好ましい。また、前記第一成分が表面に被覆層を有する複合炭化物粒子であるときは、その炭化物粒子の含有量は15~85体積%であることが好ましい。

【0014】上記本発明の高熱伝導性複合材料において、前記第一成分の表面に形成された被覆層は炭化チタンが好ましく、この第一成分の被覆層の厚さは0.01~3μmが好ましく、0.05~1μmが更に好ましい。また、前記第二成分が銀及び銅からなる場合には、その第二成分中の銅含有量が20体積%以下又は80体積%以上であることが好ましい。この合金組成を外れると、Ag-Cu合金の熱伝導率が低下するため、複合材料の熱伝導率も低下する傾向がある。

【0015】上記本発明の高熱伝導性複合材料は、好ましくは相対密度が95%以上、少なくともある特定方向における室温での熱伝導率が250W/m・K以上であり、更に好ましくは相対密度が99%以上、少なくともある特定方向における室温での熱伝導率が270W/m・K以上である。

【0016】このような本発明の高熱伝導性複合材料は、半導体用ヒートシンク部材として好ましいものである。また、本発明は、上記した高熱伝導性複合材料からなる半導体用ヒートシンク部材を用いた半導体装置を提供するものである。

【0017】また、本発明は、上記の表面に被覆層を有する複合炭素粒子、複合炭素繊維、又は複合炭化物粒子からなる第一成分と、銀及び/又は銅を含む金属からなる第二成分との複合材料の製造方法を提供するものである。即ち、本発明の焼結法による複合材料の製造方法は、黒鉛粉末、炭素繊維、又は炭化物粉末を準備すると共に、銀及び/又は銅を主成分とし、周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金粉末を準備する第1工程と、これらの粉末の混合物を成形して成形体とする第2工程と、その成

形体を、0.0133Pa以下の真空中、若しくはヘリウム、アルゴン又は水素を含むガス雰囲気下において、前記合金の融点以上の温度で加熱して、黒鉛粒子、炭素繊維、又は炭化物粒子の表面に周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属の炭化物からなる被覆層を形成すると同時に、焼結体とする第3a工程と、を含むことを特徴とする。

【0018】また、本発明は、上記高熱伝導性複合材料の溶浸法による製造方法を提供するものである。即ち、溶浸法による製造方法は、黒鉛粉末、炭素繊維、又は炭化物粉末を準備すると共に、銀及び／又は銅を主成分とし、周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金塊又は合金粉末若しくはその成形体を準備する第1工程と、該黒鉛粉末、炭素繊維、又は炭化物粉末を成形して成形体とする第2工程と、その成形体を前記合金塊又は合金粉末若しくはその成形体と接触させ、0.0133Pa以下の真空中、若しくはヘリウム、アルゴン又は水素を含むガス雰囲気下において、該合金の融点以上の温度で加熱して、黒鉛粒子、炭素繊維、又は炭化物粒子の表面に周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属の炭化物からなる被覆層を形成すると同時に焼結体とし、且つ該焼結体中に溶融した前記合金を溶浸させる第3b工程と、を含むことを特徴とする。

【0019】上記本発明の高熱伝導率複合材料の製造方法においては、前記第3a工程又は第3b工程において、焼結温度を高くするか又は焼結時間を長くして、金属の一部を溶出又は揮発させて多孔体とした後、この多孔体を銀及び／又は銅の金属塊又は金属粉末若しくはその成形体と接触させ、非酸化性雰囲気下に該金属の融点以上に加熱して、溶融した金属を多孔体中に溶浸させて溶浸体とすることができる。また、前記第3a工程又は第3b工程で得られた焼結体を、更に大気中又は不活性ガス雰囲気中において焼結体中の金属の融点以上に予備加熱し、600MPa以上の圧力で鍛造することができる。

【0020】上記した本発明の高熱伝導率複合材料の各製造方法では、前記各第3工程における加熱温度が、前記合金粉末の融点を越え且つ（該融点+50）℃未満であることを特徴とする。また、各製造方法の前記各第2工程において、冷間又は温間での静水圧成形により成形体を得ることが好ましく、そのときの成形圧力は300MPa以上であることが好ましい。

【0021】更に、本発明は、表面に被覆層を有する複合炭化ケイ素粒子からなる第一成分と、銀及び／又は銅を含む金属からなる第二成分との複合材料の製造方法を提供する。即ち、この方法は、炭化ケイ素粉末を、不活性ガス雰囲気中又は真空中において2000℃以上の温度で加圧焼結し、炭化ケイ素の多孔体を形成する工程と、その炭化ケイ素の多孔体を、銀及び／又は銅を主成

分とし、周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金塊又は合金粉末若しくはその成形体と接触させ、0.0133Pa以下の真空中、若しくはヘリウム、アルゴン又は水素を含むガス雰囲気下において、該合金の融点以上の温度で加熱して、炭化ケイ素粒子の表面に周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属の炭化物からなる被覆層を形成すると同時に、溶融した前記合金を多孔体中に溶浸させる工程と、を含むことを特徴とするものである。

【0022】この高熱伝導率複合材料の製造方法においては、得られた複合材料を前記溶浸温度よりも高い温度で加熱して、金属の一部を溶出揮発させて再び多孔体とした後、この多孔体を銀及び／又は銅の金属塊又は金属粉末若しくはその成形体と接触させ、非酸化性雰囲気下に該金属の融点以上に加熱して、溶融した金属を多孔体中に溶浸させることができる。

【0023】

【発明の実施の形態】発明者らは、上述したダイヤモンド-Ag及び／又はCu系の複合材料において多くの問題の原因であるダイヤモンドを使用せず、その熱伝導率を大きく低下させず、低コストの複合材料を製造することを検討した。その結果、濡れ性を支配する因子として溶融金属と固体の接触角に着目し、以下の判断の基に本発明に至ったものである。

【0024】即ち、材質的観点から、①ダイヤモンドと同じ炭素である黒鉛はAg又はCuと接触角がほぼ同じである、②黒鉛は特定の結晶軸方向に極めて高い熱伝導率を持つ、③被覆層であるTiC層の厚みを制御することにより高熱伝導率が発現する、④黒鉛を用いることにより成形時の金型摩耗はほとんどゼロに近づく、ことに注目した。更に、プロセス的観点から、⑤成型時の圧力を一定以上にすることにより、黒鉛粉末の結晶面を配向させることができる、⑥熱間鍛造を用いることによりほぼ100%の相対密度が得られ、より高い熱伝導率が得られることを見いだした。

【0025】このことから、本発明においては、AgやCuと複合させる成分として黒鉛を使用する。用いる黒鉛粉末としては黒鉛化度の高いものが好ましく、メソフェーズピッチ系の黒鉛粉末や熱分解黒鉛粉末、又は天然黒鉛粉末がこれに相当する。特に好ましい熱分解黒鉛粉末は、例えば、メタンやプロパンなどの炭化水素ガス原料を熱分解させて黒鉛を基板上に堆積させ、更に3000℃以上で熱処理させて塊状物を作製し、最終的に解砕して粉末にすることにより得られる。黒鉛中の不純物は少ないほど好ましく、例えば熱分解黒鉛粉末では、製造過程における3000℃以上での熱処理により、不純物であるFe、Si、Al、Ca、V、As、Sb、Cr、Mo、Cu、Co、Pb、Ni、Sn、Cd、Mn等が揮発して高純度化される。

【0026】黒鉛と複合化させる金属はAg及び／又はCuを主成分とし、周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属を含む。このような合金としてはAg基合金が最も好ましい。例えば、Agに前述した金属元素、例えばTiを添加した活性銀ロウ粉末を用いることができる。これにCu成分が加わると合金の融点が低下する効果があるので、焼結温度を低く設定でき、省エネ効果がある。AgにCuを添加する場合、CuとAgの総量に対するCu濃度は20体積%以下、又は80体積%以上が好ましい。これらの範囲外では、Ag-Cu合金の熱伝導率の低下により複合材料の熱伝導率が低下する。尚、同じ観点から、CuにTiを添加した活性銅ロウ粉末を用いてもよい。

【0027】金属成分中のTi濃度が高くなると、黒鉛粒子表面に形成されるTiCなどの被覆層の厚さが厚くなる。逆にTi濃度が低下すると、TiC層が薄くなり熔融金属成分との濡れ性が低下する。Ti濃度を高くしたい場合には、活性Agロウ又は活性Cuロウ中のTi濃度を上げればよい。しかし、Ti濃度を変えるために、いちいちTi濃度の違う活性ロウを作製しては効率が悪いので、Ti濃度を大幅に低下させたい時は、例えば活性Agロウに純Agを多量に加えて濃度を希釈するとよい。純Ag添加量を多くすれば、相対的にTi濃度は低くなる。尚、一般にAg-Cu合金の熱伝導率は、合金中のCu濃度が20～80体積%の範囲では、純Agや純Cuに比べて低くなる。従って、市販されているAgロウ（例えば、70wt%Ag-28wt%Cu-2wt%Ti）にはCuが含まれるので、純AgとAgロウを混合する場合には、混合後のCu濃度が20体積%以下又は80体積%以上になるように混合すると、複合材料の熱伝導率は最も高くなる。

【0028】そして、本発明の複合材料は、以下のように製造することができる。まず、高純度の黒鉛粉末と、Ti、Zr、Hfなどの4A族、V、Nb、Taなどの5A族、W、Cr、Moなどの6A族のうちの少なくとも1種以上の元素を含むAg及び／又はCu合金の粉末とを、所定の組成で混合する。次に、この混合粉末を成形した後、0.0133Pa以下の高真空中、若しくはHe、Ar又はH₂のガス雰囲気下で上記合金の融点以上で加熱して焼結する。

【0029】このような焼結法によって、焼結と同時に、Ag及び／又はCu合金中の上記Tiなどの添加成分が黒鉛と反応して、黒鉛粒子の表面にTiCなどの炭化物の被覆層が形成される。これら炭化物と熔融AgやCuは極めて濡れ性が高いために、炭化物被覆層の生成と同時に界面が濡れ、黒鉛粒子とAgやCuとの強固な密着が得られる。

【0030】上記方法以外にも、焼結と同時に合金を溶浸する方法により本発明の複合材料を製造することができる。即ち、黒鉛粉末を成形した後、得られた成形体と

Tiなどを含むAg及び／又はCuの合金塊又は合金粉末若しくはその成形体とを接触させ、0.0133Pa以下の高真空中、若しくはHe、Ar又はH₂を含むガス雰囲気下において、上記合金の融点以上の温度で加熱する。これにより、黒鉛粒子の表面にTiCなどの炭化物からなる被覆層を形成すると同時に焼結体とし、且つその焼結体中に溶融した前記合金を溶浸させることができる。

【0031】上記いずれの方法も、加熱温度T(°C)は合金の融点T_m(°C)以上であればよいが、温度が高すぎると熔融金属の表面張力が低下して浸みだしが起りやすくなるので、T_m<T<T_m+50°C程度が好ましい。また、加熱時間は30分程度あれば十分であり、長すぎるとやはり浸みだしが起りやすくなる。

【0032】加熱時の加熱雰囲気は、0.0133Pa(1×10⁻⁴ torr)以下の高真空中か、He、Ar、又はH₂のガス雰囲気が必要である。真空雰囲気の場合、真空度が低いと熔融金属中の例えばTiなどの添加成分が酸化又は窒化されて活性を失い、黒鉛と反応しなくなる。高真空以外では、He、Ar、H₂などをフローさせながら加熱するのが好ましい。また、He、Ar、H₂などのガス雰囲気を加圧してもよい。特にH₂雰囲気をを用いると、黒鉛や合金粉末表面に吸着した酸素やH₂O、OH基などが昇温中にH₂と反応して脱離するため、金属中の酸素濃度が低下して熱伝導率がより高くなる。

【0033】このようにして製造される本発明の複合材料は、表面に被覆層を有する複合炭素粒子と、銀及び／又は銅を含む金属とからなる複合材料であって、複合炭素粒子の表面に周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属の炭化物からなる被覆層が形成されている。本発明における複合材料の熱伝導率と熱膨張係数は、黒鉛粒子と金属の比率により変化する。黒鉛粒子の含有量が全体の50～95体積%の時、相対密度が70%以上、少なくともある特定方向における室温での熱伝導率が220W/m・K以上、少なくともある特定方向における室温から200°Cまでの平均熱膨張係数が5～15ppm/°Cである複合材料が得られる。尚、黒鉛粉末に代えて炭素繊維を用いると、熱膨張係数が更に低下する。従って、この場合には、炭素繊維の含有量を30～95体積%としてもよい。

【0034】黒鉛粉末と金属成分の混合粉末を面圧300MPa以上で成形すると、柔らかい黒鉛粉末が扁平に変形しながら圧密化が進行し、これに合わせて金属成分も変形するために、焼結後は図1に示すような配向した組織が得られる。図1は、本発明のAg-C系複合材料の代表的な組織を、光学顕微鏡による100倍の視野で観察した図である。図1において、明るい部分は主成分がAgの金属部分であり、暗い部分は主成分がCの非金属部分である。黒鉛粉末が扁平化しながら圧密化が進行

するときには、成形圧力の負荷方向と平行な方向に黒鉛結晶のc軸が配向する傾向がある。ただし、通常の一軸成形プレスでは結晶軸の配向性は大きくはない。

【0035】このように、複合材料の組織が配向性を持つこと、及び黒鉛の結晶自体もある程度配向することにより、複合材料の面内方向に極めて高い熱伝導率が発現するが、その寄与度は前者の方が大部分を占める。例えば、メソフェーズピッチ系の黒鉛粉末、熱分解黒鉛粉末、天然黒鉛粉末であって、高純度で且つ結晶化が進行した黒鉛粉末は、a軸方向の熱伝導率が1900W/m・Kにも達する一方で、c軸方向では30W/m・K程度と低い。このような黒鉛粉末を用いて複合材料を作製すると、例えばAg-C系複合材料の場合、黒鉛量が全体の90体積%程度の組成で相対密度100%になると、面内方向の熱伝導率は600W/m・K近くに達する一方で、厚さ方向では100W/m・K程度になり、大きな異方性が生じる。上記した種類の黒鉛粉末であれば組織に異方性が出るが、黒鉛粉末粒径が10μm以下になると異方性組織を発現させるのに、100MPa以上の高い圧力が必要になるため実用的でない。尚、黒鉛粉末に代えて市販の粒状SiC粉末を用いると、熱伝導率の異方性は発現しない。

【0036】一方、成形圧力が300MPa未満の場合には、配向性が低下するので、熱伝導率の異方性を小さくすることができる。ヒートシンクの構造によっては、異方性の小さい方が好ましい場合もある。また、等方性にしたい場合には、プレス成形などを用いず、冷間や温間で静水圧成形（等方圧成形）を用いればよい。尚、異方性の度合いを調べるには、X線回折で、黒鉛の（002）などの黒鉛のc軸に垂直な面のピーク強度をその他のピーク強度と比較すればよい。

【0037】また、複合材料の熱膨張係数も、熱伝導率ほどではないが異方性がある。黒鉛結晶のa軸方向の熱膨張係数はほぼゼロであるのに対し、c軸方向は30ppm/°C程度と極めて異方性が高い。しかし、通常の一軸プレス成形では、結晶軸の配向程度が小さいので、図1のように組織に異方性が出ても、面内方向と厚さ方向で熱膨張係数に極端に大きな差は出ない。このような黒鉛結晶の熱膨張係数の異方性のために、複合材料の面内方向の熱膨張係数は厚み方向よりも小さな値となり、この傾向は黒鉛含有量が多くなるほど顕著になる。しかし、50体積%の黒鉛含有量の組成程度では、大きな異方性は生じない。また、黒鉛粒径が小さくなるほど複合材料の組織の異方性は小さくなるので、異方性を出したくない場合には粒径の小さな黒鉛を用いるとよく、その目安は10～20μm程度である。尚、熱伝導率と同様に黒鉛の代わりにSiCを使うと、熱膨張係数の異方性は発現しない。

【0038】高い熱伝導率の複合材料を得るためには、黒鉛表面に形成される上記TiCなどの炭化物からなる

被覆層の厚さを、好ましくは0.01～3μmの範囲に、更に好ましくは0.05～1μmの範囲に制御する。これらの炭化物はそれ自体の熱伝導率が低く（例えばTiCは30W/m・K程度）、厚くなると炭化物被覆層での熱伝導の阻害が大きくなる。逆に炭化物被覆層が薄過ぎると、炭化物形成の効果がなくなり、濡れ性が低下して熱伝導率が低下する。炭化物の中では炭化チタン（TiC）が最も好ましい。

【0039】炭化物からなる被覆層の厚さは、黒鉛粉末の粒径と、Ag及び/又はCu合金中のTiなどの金属元素濃度を変えることで制御できる。また、黒鉛の粒径が小さくなるほど比表面積が増加するので、結果として生成する炭化物被覆層の厚さは小さくなる。更に、TiCなどの被覆層の厚みを大きくするためには、黒鉛粉末と共に使用する銀ロウなどの金属粉末中に含まれるTi等の4A族、5A族、6A族元素の濃度を高くする等の手段がある。

【0040】複合材料の相対密度を向上させる方法としては、例えば、自溶浸法がある。即ち、焼結体の作製時に焼結温度を高くするか又は焼結時間を長くして、焼結体から熔融金属を意図的に浸み出させて多孔体とする。例えば、Ag-Cu-Ti合金の場合、AgとCu成分が溶出し、更には揮発して多孔体となる。この多孔体を、Ag及び/又はCuの金属粉末や粉末成形体又は金属塊と接触させ、真空又は不活性ガスのような非酸化性雰囲気中において、その金属の融点以上で加熱する。この場合、焼結体には既にTiCなどの炭化物被覆層が形成されているので、溶浸雰囲気は低真空でもN₂雰囲気でもかまわない。

【0041】この溶浸法により、AgやCuの金属成分が多孔体中に自発的に浸透し、焼結法よりも気孔率が低く、相対密度が95%以上の溶浸体からなる複合材料が得られる。その結果、溶浸体からなる複合材料は、その少なくともある特定方向の室温での熱伝導率が250W/m・K以上となる。

【0042】更に、ほとんど緻密な複合材料を作製するには、焼結法で作製した焼結体を、大気中又は不活性ガス中において、使用した合金の融点以上に予備加熱し、熱間鍛造することで達成できる。予備加熱は通常の炉加熱で行うが、例えば高周波誘導加熱など超短時間で加熱できる設備を用いる場合には大気中でもかまわない。金型温度は500°C程度でよく、鍛造圧力は600MPa以上必要である。鍛造圧力が600MPa未満だと、99%以上の相対密度が得られない。このようにして得られた鍛造体からなる複合材料では、その相対密度を99%以上とすることができ、少なくともある特定方向の室温での熱伝導率を270W/m・K以上とすることが可能である。

【0043】以上の説明は、AgやCuと複合させる成分が黒鉛の例であるが、黒鉛粉末の代わりに炭素繊維を

用いることができる。炭素繊維のうち、ピッチ系の炭素繊維は繊維の長さ方向に極めて高い熱伝導率と高いヤング率を持つため、これを用いると極めて高い熱伝導率と低い熱膨張係数が得られる。炭素繊維を用いる場合その含有量は、焼結体、溶浸体、又は鍛造体のいずれの場合も、黒鉛粒子の場合よりも少なくてもよく、好ましい範囲は30～95体積%である。即ち、炭素繊維はその繊維方向の高いヤング率のため、少量でも熱膨張係数を低下させることができるからである。尚、炭素繊維を用いる場合、焼結方法では繊維と金属粉末の混合を均一にする

ことが難しいため、溶浸法が好ましい。
 【0044】また、黒鉛粉末の代わりにSiCなどの炭化物粉末を用いることもできる。その場合、炭化物粉末の含有量は、焼結体、溶浸体、又は鍛造体のいずれの場合においても、全体の15～85体積%の範囲が好ましい。SiC粉末が球状又はそれに近い形状である場合、黒鉛粉末と異なり、得られる複合材料の熱伝導率及び熱膨張係数に異方性は生じない。ただし、SiCの結晶自形である六角板状結晶を用いると、黒鉛粉末を使用した

場合ほどではないにしても、異方性が発現する場合もある。
 【0045】即ち、六角板状SiC粒子は、その面内方向(a軸方向)が成形時の加圧方向と垂直になりやすい。SiC結晶はc軸方向よりもa軸方向の熱伝導率が高いことから、プレス成形で作製した複合材料の熱伝導率は加圧方向に垂直な方向(面内方向)が高くなる。尚、CIPを用いた場合には、黒鉛粉末使用時と同じく異方性は発現しない。また、SiCのような炭化物粉末を用いる場合、複合材料の相対密度を上げるためには、成形や熱間鍛造時の圧力を黒鉛よりも高く設定する必要

がある。
 【0046】特に炭化物粉末としてSiC粉末を用いる場合、複合材料の熱伝導率を最も高くするためには、SiC粉末の粒子同士を強固に焼結させた多孔体中に、溶融したAg及び/又はCuを主成分とする合金を溶浸させる方法が好ましい。SiC粒子の焼結時には、SiC粒子内部に含有されていたFeやAl等の不純物金属元素、更には含有されていた窒素原子も揮発し、これらの不純物元素の含有によりSiC結晶中に存在していた積層欠陥などの結晶欠陥量が減少して、SiC粒子自体の熱伝導率が向上する。更に、SiC粒子が分散した組織を持つ複合材料に比べて、SiC粒子同士が強固に焼結することにより、SiCと金属との界面の面積が減少して界面での熱伝導のロスが低下することに加え、SiC結晶の中のみを伝導するフォノン伝導が複合材料の熱伝導機構に加わる。これは粒子分散型複合材料では決して得られない熱伝導機構であり、これによって複合材料の熱伝導率は大きく向上する。上記した界面の面積の効果に関しては、SiC粒子の粒径が大きく影響する。即ち、粒径が大きくなるほど、界面の面積が減少して熱伝

導率は向上する。

【0047】このようなSiC多孔体は、ホットプレス装置などを用い、2000℃以上の温度で、Arガス等の不活性ガス中又は真空中で加圧焼結させることにより作製できる。窒素中で焼結すると、窒素原子がSiC結晶内に取り込まれるため、熱伝導率が向上しない。使用するSiC粉末としては、市販のSiC粉末でかまわないが、特に好ましいのは、不純物量が少なく、結晶欠陥が少ないSiC粉末である。このようなSiC粉末としては、高純度Si粉末と高純度黒鉛粉末を化学量論比で混合し、熱処理して反応させることにより作製できる。作製したSiC粉末の粒子は、SiC結晶の自形である六角板状形状を持つ。

【0048】また、ややコストは高くなるが、SiC粉末として、半導体デバイス用に製造された高純度・低欠陥のSiC単結晶ウエハを粉碎した粉末を使用することもできる。SiC単結晶ウエハの粉碎粉を使用すれば、複合材料の熱伝導率は最も高くなり、市販SiC粉末や六角板状SiC粉末の使用では不可能である400W/mKを超える超高熱伝導率の複合材料の作製が可能となる。

【0049】このようにして作製したSiC多孔体中に、銀及び/又は銅を主成分とし、周期律表の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金塊又は合金粉末若しくはその成形体、例えばTiを含むAg-Cu系溶融合金を接触させ、加熱して溶浸させることにより複合材料Aが得られる。このときの加熱により、上記合金の溶浸と同時に、多孔体を構成するSiC粒子の表面に、合金中の4A族、5A族、6A族元素から選ばれた少なくとも1種の金属の炭化物、例えばTiCの被覆層が形成される。

【0050】SiC多孔体へ溶融金属を溶浸する方法としては、前記した高真空中での自発溶浸現象を利用する方法に加えて、ヘリウム、アルゴン又は水素ガス雰囲気を加圧して含浸する方法がある。即ち、多孔体の細孔径が大きい場合は自発溶浸が可能であるが、細孔径が小さくなると自発溶浸現象が起りにくくなるためである。一般に、溶融金属を多孔体内部へ溶浸させるために必要な圧力Pは、 $P = -4\gamma \cos \theta / d$ (ここで、 γ は溶融金属の表面張力、接触角 θ は溶融金属と多孔体材質間の接触角、 d は多孔体の最少細孔径)で表される。接触角 θ は多孔体材質と溶融金属の濡れ性の指標であり、濡れ性が高いほど θ は小さくなり、結果として圧力Pが低下する。特に、接触角 θ が90°未満になると圧力Pはマイナス値となり、基本的には圧力を付加しなくても溶浸は自然に起るが、 θ ができるだけ小さい方が短時間に溶浸が終了することから、濡れ性の向上は重要である。また、細孔径 d が小さいほど圧力Pは大きくなるので、例えば微粒SiC粉末から作製したSiC多孔体を使用する場合には、自発溶浸が起りにくくなるか、又は溶浸が

終了するまで時間がかかることになる。このような場合には、自発溶浸ではなく、ガス雰囲気中に圧力を付加しながら溶浸することにより、短時間で溶浸が終了して緻密な複合材料を作製することができる。

【0051】更に、この複合材料Aを溶浸温度よりも高い温度で加熱し、金属成分を揮発せしめて再び多孔体とした後、この多孔体中に純Ag又は純Cu、若しくはAg-Cu系合金を接触させ、加熱して溶浸させることにより、更に熱伝導率の高い複合材料Bが得られる。複合材料Bの熱伝導率が複合材料Aよりも高くなるのは、複合材料Aでは金属成分中にTi等が残存するため、金属成分の熱伝導率自体が純Agや純Cuに比べて若干低下するためである。これに対して、複合材料Bでは、金属成分が純Ag又は純Cuになるため、金属成分の熱伝導率が最も高くなり、複合材料の熱伝導率も高くなる。尚、SiC粒子の表面に形成されたTiCの被覆層は、金属製の揮発の際の加熱によって除去されず、複合材料B中に残っている。

【0052】本発明の複合材料は、高熱伝導率、低熱膨張係数、易加工性を持ち、半導体用ヒートシンク材料として極めて有効である。特に、半導体レーザーやマイクロ波素子などの発熱量が大きい半導体デバイスには最適である。

【0053】本発明の複合材料からなるヒートシンク材をパッケージに応用した具体例を、図2に基づいて説明する。この具体例では、パッケージ1の中に本発明の複合材料からなるヒートシンク2が設けられ、このヒート*

*シンク2の上に半導体素子3が搭載されている。半導体素子3にはボンディングワイヤ4が接続され、そのボンディングワイヤ4の他端はリードフレーム5に接続されている。

【0054】一般に、このような構成のパッケージ1においては、半導体素子3はヒートシンク2よりも小さいため、ヒートシンク2の放熱機構としては面内方向（水平方向）に熱を逃がす方が効率がよい。このため、本発明品のように黒鉛の配向生によって面内方向の熱伝導率が高い複合材料は、このような用途のヒートシンク材として最適である。

【0055】

【実施例】実施例1

原料粉末として、平均粒径400 μ mの熱分解黒鉛粉末と、平均粒径100 μ mのAg粉末（99.9%）と、平均粒径100 μ mのAgロウ粉末（70wt%Ag-28wt%Cu-2wt%Ti）を用意した。

【0056】これらの各粉末を、黒鉛粉末が50.3体積%、Ag粉末が24.6体積%、及びAgロウ粉末が25.1体積%の組成となるように混合し、下記表1に示す圧力100～800MPaでプレス成形した。得られた各成形体を、1気圧のH₂中において表1に示す各温度で1時間加熱して、直径35mm×厚み12mmの焼結体とした。尚、下記表2に示す組成の合金の融点は846℃である。

【0057】

【表1】

試料	C 量 (vol%)	Ag 量 (vol%)	Agロウ量 (vol%)	成形圧 (MPa)	焼結温度 (℃)
1	50.3	24.6	25.1	100	850
2	50.3	24.6	25.1	200	850
3	50.3	24.6	25.1	300	850
4	50.3	24.6	25.1	400	850
5	50.3	24.6	25.1	600	850
6	50.3	24.6	25.1	800	850
7	50.3	24.6	25.1	800	840
8	50.3	24.6	25.1	800	850
9	50.3	24.6	25.1	800	886
10	50.3	24.6	25.1	800	900

【0058】得られた各焼結体を、直径10mm×厚み2mmに切り出し、密度を測定した後、レーザーフラッシュ法により熱伝導率を測定した。また、各焼結体を、直径5mm×厚み10mmに切り出し、密度を測定した後、作動トランス式熱膨張係数測定装置により熱膨張係数を測定した。尚、これらの試料の切り出しは、焼結体の厚み方向と試料の厚み方向が一致する方向、及び焼結体の厚み方向と試料の厚み方向が垂直になる方向、それぞれについて行った。また、各試料の炭化物量を測定すると共に、黒鉛粒子と金属の界面を透過電子顕微鏡により観察し、黒鉛粒子の表面に形成された炭化物被覆層の

厚さを測定した。

【0059】これらの結果から得られた各焼結体試料の相対密度、非金属部分中の炭化物量と炭化物被覆層の層厚、並びに面内方向と厚み方向における熱伝導率と熱膨張係数を、下記表2に示した。この結果から分るように、成形圧が高いほど高い熱伝導率が得られ、熱伝導率の異方性も増加した。また、焼結温度Tを金属成分の融点T_mに対してT<T_m+50℃に制御することにより、より高い熱伝導率が得られることが分る。

【0060】

【表2】

試料	17			18			
	密度	炭化物	層厚	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/°C)	
	(%)	(vol%)	(μm)	面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
1	74.5	2.45	1.65	326	140	12.5	11.5
2	77.7	2.45	1.65	336	126	12.5	11.5
3	81.8	2.45	1.65	356	119	12.5	11.5
4	82.6	2.45	1.65	364	112	12.5	11.5
5	84.2	2.45	1.65	371	106	12.5	11.5
6	85.8	2.45	1.65	379	105	12.4	11.4
7	85.8	2.45	1.65	126	46	13.5	12.5
8	85.8	2.45	1.65	379	105	12.4	11.4
9	85.8	2.45	1.65	366	112	12.4	11.4
10	85.8	2.45	1.65	340	95	12.4	11.4

【0061】実施例2

原料粉末として、平均粒径400 μm の熱分解黒鉛粉末と、平均粒径100 μm のAg粉末(99.9%)と、平均粒径100 μm のAgロウ粉末(98wt%Ag-2wt%Ti)を用意した。これらの粉末を下記表3に示す組成となるように混合し、圧力800MPaでプレ*

*ス成形した。得られた各成形体を、1気圧のAr中において表1に示す各温度で1時間加熱して、直径35mm×厚み12mmの焼結体とした。尚、下記表3に示す各組成の合金の融点は、表3に示すとおりである。

【0062】

【表3】

試料	C量 (vol%)	Ag量 (vol%)	Agロウ量 (vol%)	合金融点 (°C)	焼結温度 (°C)
11	49.4	0.6	50.0	781	801
12	49.6	5.8	44.6	791	811
13	50.3	24.6	25.1	799	819
14	50.6	34.2	15.2	822	842
15	50.9	41.5	7.6	846	866
16	51.1	47.9	1.0	878	898
17	51.1	48.2	0.7	921	941
18	51.2	48.7	0.1	957	977
19*	51.2	48.8	0.0	959	979

(注) 表中の*を付した試料は比較例である(以下同じ)。

【0063】得られた各焼結体の試料について、実施例1と同様の評価を行った。評価の結果として、各焼結体試料の相対密度、非金属部分中の炭化物量と炭化物被覆層の層厚、並びに面内方向と厚み方向における熱伝導率と熱膨張係数を、下記表4に示した。この結果から分る*

※ように、炭化物TiCの被覆層の層厚が0.01~3 μm の範囲のとき、特に0.05~1 μm の範囲にある場合に、高い熱伝導率が得られた。

【0064】

【表4】

試料	密度	炭化物	層厚	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/°C)	
	(%)	(vol%)	(μm)	面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
11	86.9	4.90	3.32	210	55	11.1	10.1
12	86.7	4.37	2.95	225	60	11.0	10.0
13	85.8	2.45	1.65	256	66	10.9	9.9
14	85.4	1.48	0.99	333	131	10.8	9.8
15	85.1	0.74	0.50	369	130	10.8	9.8
16	84.8	0.09	0.06	354	130	10.7	9.7
17	84.8	0.06	0.04	311	130	10.7	9.7
18	84.8	0.01	0.01	223	129	10.7	9.7
19*	84.8	0.01	0.00	176	42	10.7	9.7

【0065】実施例3

実施例2と同じ各原料粉末、即ち平均粒径400 μm の熱分解黒鉛粉末と、平均粒径100 μm のAg粉末(99.9%)と、平均粒径100 μm のAgロウ粉末(9

8wt%Ag-2wt%Ti)を用意し、これらの粉末を下記表5に示す組成となるように混合し、圧力800MPaでプレス成形した。得られた各成形体を、1気圧のHe中において表5に示す各温度で1時間加熱して、

直径35mm×厚み12mmの焼結体とした。尚、下記 *【0066】
表5に示す各組成の合金の融点は表5に示すとおりであ 【表5】
る。 *

試料	C 量 (vol%)	Ag 量 (vol%)	Agロウ量 (vol%)	合金融点 (°C)	焼結温度 (°C)
20	50.5	32.4	17.1	828	848
21	60.6	21.9	17.5	823	843
22	75.1	5.9	19.0	798	818
23	81.7	1.7	16.6	788	808
24	86.9	0.0	13.1	780	800
25	89.2	0.0	10.8	780	800
26	90.4	0.0	9.6	780	800

【0067】得られた各焼結体の試料について、実施例 1と同様の評価を行った。評価の結果として、各焼結体 試料の相対密度、非金属部分中の炭化物量と炭化物被覆 層の層厚、並びに面内方向と厚み方向における熱伝導率 と熱膨張係数を、下記表6に示した。この表6の結果が※

※ら分るように、炭素量が多くなるほど、炭化物被覆層の 層厚が薄くなり、熱伝導率が向上する一方、熱膨張係数 は低下した。

試料	密度 (%)	炭化物 (vol%)	層厚 (μm)	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/°C)	
				面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
20	85.5	1.66	1.11	351	131	10.9	10.0
21	85.8	1.42	0.95	363	122	9.9	12.0
22	84.3	1.25	0.84	382	110	7.5	13.9
23	88.5	1.00	0.67	391	100	6.8	14.4
24	87.4	0.74	0.50	399	95	6.0	15.0
25	85.7	0.60	0.40	403	90	5.6	15.4
26	85.1	0.52	0.35	356	82	5.5	15.5

【0069】実施例4
実施例2と同じ各原料粉末を用意し、黒鉛粉末が50.5体積%、Ag粉末が32.4体積%、及びAgロウ粉末が17.1体積%の組成となるように混合し、圧力800MPaでプレス成形した。得られた各成形体を、下記表7に示す雰囲気と圧力の下に848°Cで1時間加熱★

★して、直径35mm×厚み12mmの焼結体とした。尚、上記組成の合金の融点は828°Cである。また、比較のために、上記実施例3の試料20についても表7に併せて示した。

試料	C 量 (vol%)	Ag 量 (vol%)	Agロウ量 (vol%)	焼結雰囲気と圧力	
20	50.5	32.4	17.1	He	1気圧
27*	50.5	32.4	17.1	真空	0.133Pa
28	50.5	32.4	17.1	真空	0.0133Pa
29*	50.5	32.4	17.1	N ₂	1気圧

【0071】得られた各焼結体の試料について、実施例 1と同様の評価を行った。評価の結果として、各焼結体 試料の相対密度、非金属部分中の炭化物量と炭化物被覆 層の層厚、並びに面内方向と厚み方向における熱伝導率 と熱膨張係数を、下記表8に示した。この表8の結果が☆

☆ら分るように、0.133Paの真空中及び窒素ガス中 で焼結した場合には、熱伝導率が大幅に低下した。

試料	密度 (%)	炭化物 (vol%)	層厚 (μm)	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/°C)	
				面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
20	85.5	1.66	1.11	351	131	10.9	10.0
27*	56.4	1.66	1.11	211	40	10.9	9.9
28	56.4	1.66	1.11	351	130	10.9	9.9
29*	56.4	1.66	1.11	216	50	10.9	9.9

【0073】実施例5

50 実施例3で作製した焼結体のうち試料20～22を用

21

い、それぞれ鍛造体を作製した。即ち、高周波誘導加熱装置を用い、各焼結体を大気中にて温度850℃まで20秒で加熱し、800℃に達した瞬間に取り出して、予め500℃に加熱しておいた金型内に装填し、圧力90MPaで熱間鍛造した。

【0074】得られた各鍛造体の試料について、実施例1と同様の評価を行い、その結果を下記表9に示した。*

試料	密度	炭化物	層厚	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/°C)	
	(%)	(vol%)	(μm)	面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
20-1	99.6	1.66	1.11	501	187	10.9	10.2
21-1	99.4	1.42	0.95	519	151	8.9	12.0
22-1	99.8	1.25	0.84	545	103	5.9	13.7

【0076】実施例6

原料粉末として、平均粒径200μmの熱分解黒鉛粉末と、平均粒径100μmのCu粉末(99.9%)と、平均粒径100μmのCuロウ粉末(98wt%Cu-2wt%Ti)を用意した。これらの粉末を、下記表10に示す各組成で混合し、圧力800MPaでプレス成形した。得られた各成形体を、1気圧のH₂中にて1093℃で1時間加熱して、直径35mm×厚み12mmの焼結体とした。尚、下記表10に示す各組成の合金の※

試料	C量 (vol%)	Cu量 (vol%)	Cuロウ量 (vol%)	焼結温度 (°C)	鍛造温度 (°C)	鍛造圧力 (MPa)
30	50.8	39.0	10.2	1093	1100	900
31	60.9	27.0	12.1	1093	1100	900
32	75.3	9.9	14.8	1093	1100	900
33	84.5	1.6	13.9	1093	1100	900
34	89.2	0.0	10.8	1093	1100	900

【0079】得られた各鍛造体の試料について、実施例1と同様の評価を行った。評価の結果として、各焼結体試料の相対密度、非金属部分中の炭化物量と炭化物被覆層の層厚、並びに面内方向と厚み方向における熱伝導率と熱膨張係数を、下記表11に示した。この表11の結★

試料	密度	炭化物	層厚	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/°C)	
	(%)	(vol%)	(μm)	面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
30	99.8	0.99	0.33	489	176	11.2	11.0
31	100.0	0.98	0.33	509	142	10.3	12.0
32	100.0	0.97	0.33	539	98	7.4	14.0
33	100.0	0.81	0.27	560	71	6.0	15.0
34	100.0	0.60	0.20	572	58	5.4	15.3

【0081】実施例7

原料粉末として、平均粒径200μmのSiC(6H型)粉末と、平均粒径100μmのAg粉末(99.9%)と、平均粒径100μmのAgロウ粉末(93wt%Ag-3wt%Cu-4wt%M; M=Ti, W, Cr, Hf, V, Nb, Ta, Mo)を用意した。

【0082】これらの粉末を、下記表12に示す各種組成で混合し、圧力800MPaでプレス成形した。得られた各成形体を、1気圧のH₂中にて950℃で1時間加熱して、直径35mm×厚み12mmの焼結体とし

22

*尚、各鍛造体試料20-1、21-1、22-1は、それぞれ焼結体試料20、21、22を鍛造したものである。この表9の結果から分るように、鍛造によりほぼ100%近くまで緻密化し、焼結体と比べて熱伝導率は大幅に向上した。

【0075】

【表9】

※融点は全て1083℃である。

【0077】得られた各焼結体を、高周波誘導加熱装置を用いて、大気中にて1000℃まで20秒で加熱し、1000℃に達した瞬間に取り出し、予め500℃に加熱しておいた金型内に装填し、圧力900MPaで熱間鍛造した。

【0078】

【表10】

★果から分るように、Cu-C系複合材においても、鍛造によりほぼ100%近くまで緻密化し、優れた熱伝導率が得られる。

【0080】

【表11】

た。尚、上記組成の各合金の融点は全てほぼ940℃である。得られた各焼結体を、高周波誘導加熱装置を用いて、大気中にて温度960℃まで20秒で加熱し、960℃に達した瞬間に取り出して、予め500℃に加熱しておいた金型内に装填し、圧力900MPaで熱間鍛造した。

【0083】

【表12】

試料	元素M	SiC量 (vol%)	Ag 量 (vol%)	Agロウ量 (vol%)
35	Ti	17.3	79.0	3.7
36	Ti	51.7	34.7	13.6
37	Ti	67.8	15.5	16.7
38	Ti	75.6	5.5	18.9
39	Ti	82.1	0.0	17.9
40	W	67.8	15.5	16.7
41	Cr	67.8	15.5	16.7
42	Hf	67.8	15.5	16.7
43	V	67.8	15.5	16.7
44	Nb	67.8	15.5	16.7
45	Ta	67.8	15.5	16.7
46	Mo	67.8	15.5	16.7

* 1と同様の評価を行った。評価の結果として、各焼結体試料の相対密度、非金属部分中の炭化物量と炭化物被覆層の層厚、並びに面内方向と厚み方向における熱伝導率と熱膨張係数を、下記表13に示した。原料粉末として黒鉛粉末の代りにSiC粉末を用いると、熱伝導率及び熱膨張係数ともに異方性がなくなる。

【0085】

【表13】

10

【0084】得られた各鍛造体の試料について、実施例*

試料	密度 炭化物 層厚			熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/°C)	
	(%)	(vol%)	(μm)	面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
35	79.3	2.17	0.73	392	392	12.5	12.5
36	98.5	2.60	0.88	358	358	7.3	7.3
37	98.8	2.44	0.82	342	342	6.1	6.1
38	99.4	2.47	0.83	335	335	5.6	5.6
39	99.7	2.17	0.73	330	330	5.3	5.3
40	100.0	2.44	0.82	330	330	6.1	6.1
41	100.0	2.44	0.82	326	326	6.1	6.1
42	100.0	2.44	0.82	335	335	6.1	6.1
43	100.0	2.44	0.82	315	315	6.1	6.1
44	100.0	2.44	0.82	320	320	6.1	6.1
45	100.0	2.44	0.82	320	320	6.1	6.1
46	100.0	2.44	0.82	319	319	6.1	6.1

【0086】実施例8

原料粉末として、平均粒径200μmのSiC(6H型)粉末と、平均粒径100μmのAg(99.9%)粉末と、平均粒径100μmのAgロウ粉末(98wt%Ag-2wt%Ti)を準備した。

【0087】SiC粉末とAgロウ粉末を下記表14に示す各組成で混合し、圧力800MPaでプレス成形した。各成形体を0.00133Paの真空中にて、970°Cで3時間加熱することにより、焼結と同時に金属の※

30※一部を溶出させて、直径35mm×厚み12mmの多孔体とした。上記組成のAgロウの融点は950°Cであった。次に、得られた各多孔体上に同じ形状の上記Ag粉末の成形体を接触設置し、H₂中にて970°Cで0.5時間加熱して、Agを多孔体中に溶浸させた。尚、表14に示すAg溶浸量は、溶浸体中に溶浸されたAgの量である。

【0088】

【表14】

試料	SiC量 (vol%)	Agロウ量 (vol%)	焼結温度 (°C)	溶浸温度 (°C)	Ag溶浸量 (vol%)
47	64.2	35.8	970	970	32
48	67.0	33.0	970	970	29
49	63.2	36.8	970	970	34

【0089】得られた各溶浸体の試料について、実施例1と同様の評価を行った。評価の結果として、各焼結体試料の相対密度、非金属部分中の炭化物量と炭化物被覆層の層厚、並びに面内方向と厚み方向における熱伝導率★

★と熱膨張係数を、下記表15に示した。

【0090】

【表15】

試料	密度 炭化物 層厚			熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/°C)	
	(%)	(vol%)	(μm)	面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
47	99.8	2.77	0.93	348	348	6.3	6.3

25

48	99.8	2.44	0.82
49	99.9	2.89	0.97

26

346	346	6.1	6.1
349	349	6.4	6.4

【0091】実施例9

実施例5で作製したAg-C系複合材料の鍛造体からなる試料22-1の表面に、ロウ付けを可能にするための金属接合層としてAu-Snを真空蒸着法により厚み3 μ mに形成した。このようにして作製した各ヒートシンク上に、Au-Sn合金ロウ材を用いて、0.3 \times 0.3 \times 0.1mmのSi製及びGaAs製の半導体レーザー素子をそれぞれ接合した。

*【0092】得られた各レーザー素子の飽和光出力を測定して比較し、その性能評価を行って下記表16に結果を示した。また、比較のために、従来のAl-SiC系ヒートシンク及びダイヤモンド系ヒートシンクを用い、上記と同様に半導体レーザー素子を接合して評価した結果を下記表16に併せて示した。

【0093】

*10 【表16】

半導体素子		ヒートシンク		熱伝導率 (W/mK)	飽和光 出力	割れ発生
材質	熱膨張係数 (ppm/ $^{\circ}$ C)	材質	熱膨張係数 (ppm/ $^{\circ}$ C)			
Si	4.2	Al-SiC	7.2	300	60	割れ無し
Si	4.2	ダイヤ	2.3	1000	95	割れ無し
Si	4.2	Ag-C	5.9	545	100	割れ無し
GaAs	5.9	Al-SiC	7.2	300	65	割れ無し
GaAs	5.9	ダイヤ	2.3	1000	測定不可	GaAsに割れ
GaAs	5.9	Ag-C	5.9	545	100	割れ無し

(注) 飽和光出力は、Ag-C系を100とした相対値である。

【0094】本発明のAg-C複合材料からなるヒートシンクでは、高い飽和光出力が得られた。これは、本発明の複合材料の熱伝導率が高いため熱を逃がしやすいため、及び熱膨張係数が半導体素子と近く且つ炭素基材でヤング率が小さいため、半導体素子に熱応力による歪みが生じにくく、レーザー発生効率が高く、且つヒートシンクの熱伝導率が高いために、飽和光出力が高くなるものと考えられる。

【0095】実施例10

実施例6で作製したCu-C系複合材料の鍛造体からなる試料30~34の表面に、ロウ付けを可能にするための金属接合層として、Au-Snを真空蒸着法により※

※厚み3 μ mに形成した。このようにして作製した各ヒートシンク上に、Au-Sn合金ロウ材を用いて、0.3 \times 0.3 \times 0.1mmのGaAsからなる半導体レーザーチップを、温度300 $^{\circ}$ Cで接合した。

【0096】得られた各レーザーを出力150mWで連続発振させて、半導体レーザーの温度変動を測定した。また、比較のために、従来のAl-SiC系ヒートシンク、及びダイヤモンド系ヒートシンクを用い、上記と同様に半導体レーザーチップを接合して評価を行った。得られた結果を下記表17に示した。

【0097】

【表17】

半導体素子		ヒートシンク		熱伝導率 (W/mK)	発振状態	割れ発生
材質	熱膨張係数 (ppm/ $^{\circ}$ C)	材質	熱膨張係数 (ppm/ $^{\circ}$ C)			
GaAs	5.9	Al-SiC	7.2	300	不安定	割れ無し
GaAs	5.9	ダイヤ	2.3	1000	不安定	GaAsに割れ
GaAs	5.9	Cu-C	11.2	489	安定	割れ無し
GaAs	5.9	Cu-C	10.3	509	安定	割れ無し
GaAs	5.9	Cu-C	7.4	539	安定	割れ無し
GaAs	5.9	Cu-C	6.0	560	安定	割れ無し
GaAs	5.9	Cu-C	5.4	572	安定	割れ無し

【0098】本発明のCu-C系ヒートシンクを用いることにより、安定したレーザー発振状態が得られた。これは、本発明品のCu-C系複合材料の熱伝導率が高く熱を逃がしやすいため、及び熱膨張係数が半導体素子と近く且つ炭素基材でヤング率が小さいため、半導体素子に熱応力による歪みが生じにくくなり、安定したレーザー発振状態が得られるためと考えられる。

【0099】実施例11

原料粉末として、平均粒径200 μ mの天然黒鉛粉末、平均粒径200 μ mのSiC(6H型)粉末、平均粒径50 μ mのAg粉末(99.9%)、平均粒径65 μ mのAgロウ粉末(98wt%Ag-2wt%Ti)を用意した。

【0100】これらの粉末を、下記表18に示す各組成となるように混合し、圧力800MPaでプレス成形した。各成形体を1気圧のH₂中にて960 $^{\circ}$ Cで1時間加

熱して、直径35mm×厚み12mmの焼結体とした。尚、下記表18に示す各組成の合金の融点は、全てほぼ950℃である。得られた各焼結体を、高周波誘導加熱装置を用いて、大気中にて970℃まで20秒で加熱し、970℃に達した瞬間に取り出し、予め500℃に加熱しておいた金型内に装填して、圧力850MPaで熱間鍛造した。

【0101】

【表18】

試料	C量 (vol%)	SiC量 (vol%)	Ag量 (vol%)	Ag口ウ量 (vol%)
50	56.1	0.0	27.4	16.5
51	27.8	27.8	28.9	15.5
52	22.4	33.6	29.0	15.0
53	16.9	39.5	29.1	14.5
54	71.7	0.0	24.2	4.1
55	35.9	35.9	23.2	5.0
56	28.4	42.7	23.8	5.1
57	21.1	49.3	24.4	5.2

【0102】得られた各鍛造体の試料について、実施例*20

試料	炭化物 (vol%)	層厚 (μm)	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/℃)		曲げ強度 (MPa)
			面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向	
50	2.07	0.70	433	160	8.5	8.7	165
51	1.63	0.55	372	237	7.6	7.7	188
52	1.50	0.50	360	251	7.4	7.4	202
53	1.39	0.46	347	264	7.1	7.1	223
54	0.42	0.14	461	118	5.5	5.6	103
55	0.41	0.14	380	208	6.0	6.1	132
56	0.41	0.14	363	227	6.0	6.0	155
57	0.41	0.14	408	289	5.9	5.9	185

【0104】実施例12

原料粉末として、平均粒径300μmの天然黒鉛粉末、平均粒径300μmのSiC粉末(6H型)、平均粒径100μmのCu粉末(99.9%)、及び平均粒径100μmのCu口ウ粉末(92wt%Cu-5wt%Ag-3wt%Ti)を用意した。

【0105】これらの粉末を、下記表20に示す各組成となるように混合し、圧力800MPaでプレス成形した。得られた各成形体を、1気圧のH₂中にて1040℃で1時間加熱して、直径35mm×厚み12mmの焼結体とした。尚、下記表20に示す各組成の合金の融点は、全てほぼ1020℃である。各焼結体を、高周波誘導加熱装置を用いて、大気中にて1050℃まで20秒で加熱し、1050℃に達した瞬間に取り出し、予め500℃に加熱しておいた金型内に装填して、圧力850MPaで熱間鍛造した。

【0106】

【表20】

試料	炭化物 (vol%)	層厚 (μm)	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/℃)		曲げ強度 (MPa)
			面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向	

*1と同様の評価を行った。評価の結果として、非金属材料中の炭化物量と炭化物被覆層の層厚、並びに面内方向と厚み方向における熱伝導率と熱膨張係数を、下記表19に示した。尚、各試料の鍛造体の相対密度は、全て100%であった。表19の結果から分るように、SiCを混合させることによって、炭素のみを用いるよりも、複合材料の熱膨張係数を低下させることができた。また、SiCを混合すると複合材料の強度が高くなり、ヒートシンク材として用いた場合に信頼性が増す。

【0103】

【表19】

試料	C量 (vol%)	SiC量 (vol%)	Cu量 (vol%)	Cu口ウ量 (vol%)
58	60.4	0.0	28.5	11.1
59	29.6	29.6	27.6	13.2
60	23.9	35.8	27.8	12.5
61	18.0	42.0	27.9	12.1

【0107】得られた各鍛造体の試料について、実施例1と同様の評価を行った。評価の結果として、非金属材料中の炭化物量と炭化物被覆層の層厚、並びに面内方向と厚み方向における熱伝導率と熱膨張係数を、下記表21に示した。尚、各試料の鍛造体の相対密度は、全て100%であった。表21の結果から分るように、SiCを混合させることによって、炭素のみを用いるよりも、複合材料の熱膨張係数を低下させることができた。また、SiCを混合すると複合材料の強度が高くなり、ヒートシンク材として用いた場合に信頼性が増す。

【0108】

【表21】

29				30			
58	1.95	0.98	503	140	7.6	8.5	150
59	1.92	0.97	407	204	7.2	7.3	170
60	1.77	0.89	388	215	7.0	7.0	195
61	1.63	0.82	367	226	6.8	6.8	220

【0109】実施例13

炭素原料としてピッチ系炭素繊維（2次元朱子織り、繊維系15 μ m、繊維軸方向の熱伝導率1400W/m・K）、金属原料として平均粒径100 μ mのAgロウ粉末（90wt%Ag-4wt%Cu-6wt%Ti）を用意した。

【0110】上記銀ロウ粉末と炭素繊維を、下記表22に示す各組成となるように交互に積層し、圧力500MPaでプレス成形した。各成形体を、1気圧のH₂中にて880℃で1時間加熱して、直径35mm×厚み12mmの焼結体とした。尚、上記銀ロウの融点は870℃である。

【0111】

【表22】

試料	C 量 (vol%)	Agロウ量 (vol%)
62	59.7	40.3
63	52.6	47.4
64	43.9	56.1
65	33.0	67.0

20

*1と同様の評価を行った。評価の結果として、相対密度、非金属部分中の炭化物量と炭化物被覆層の層厚、並びに面内方向と厚み方向における熱伝導率と熱膨張係数を、下記表23に示した。表23の結果から分るように、炭素繊維を用いることによって、黒鉛粉末を用いる場合よりも更に高い熱伝導率を得ることができる。

【0113】

【表23】

【0112】得られた各焼結体の試料について、実施例*

試料	密度 (%)	炭化物 (vol%)	層厚 (μ m)	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/℃)	
				面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
62	83.3	9.54	0.33	725	123	5.1	11.4
63	87.2	12.50	0.44	650	142	6.3	12.5
64	90.3	17.21	0.61	568	167	7.8	13.7
65	93.4	25.88	0.95	479	200	10.0	15.0

【0114】実施例14

原料粉末として、平均粒径200～500 μ mのSiC粉末（6H型）、平均粒径100 μ mのAg粉末、平均粒径100 μ mのCu粉末（99.9%）、及び平均粒径100 μ mのAgロウ粉末（98wt%Ag-2wt%Ti）を用意した。上記SiC粉末を直径20mmのカーボンモールド型に装填し、ホットプレス装置を用いて、0.1MPaのArガス雰囲気下に温度2300℃、圧力50MPaで2時間ホットプレス焼結して、相対密度70%のSiC多孔体を作製した。

【0115】次に、上記Ag粉末とAgロウ粉末を下記表24に示す所定の組成に混合し、圧力800MPaでプレス成形した。得られた各成形体を前記SiC多孔体上に乗せ、 1×10^{-5} torrの真空中、1000℃で1時間加熱して成形体を溶融させ、溶融金属を多孔体中に含浸させることにより、それぞれ下記表24に示す複合材料Aの各試料66～68を製造した。

【0116】これらの複合材料Aを、 1×10^{-5} to 50

40

rrの真空中にて1250℃で2時間加熱し、溶融金属成分を揮発せしめて再び多孔体とした。その後、これらの多孔体上に上記Ag粉末又はCu粉末の成形体を乗せ、 1×10^{-5} torrの真空中にて1000℃で1時間加熱することにより、溶融金属を再度多孔体中に含浸させて、下記表24に示す複合材料Bの各試料69～74を作製した。

【0117】

【表24】

試 料	31			
	SiC粒径 (μm)	SiC量 (vol%)	Ag量 (vol%)	Ag口ウ量 (vol%)
66(材料A)	200.0	70.4	12.5	17.2
67(材料A)	300.0	70.7	18.0	11.3
68(材料A)	500.0	70.9	22.1	7.0
69(材料B)	試料66に純Agを溶浸			
70(材料B)	試料67に純Agを溶浸			
71(材料B)	試料68に純Agを溶浸			
72(材料B)	試料66に純Cuを溶浸			
73(材料B)	試料67に純Cuを溶浸			
74(材料B)	試料68に純Cuを溶浸			

【0118】得られた複合材料A、Bの各試料を、直径10mm×厚み2mmに切り出し、密度を測定した後、*

試 料	密 度 (%)	炭化物 (vol%)	層厚 (μm)	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/C)	
				面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
66	100.2	1.21	0.41	303	303	5.9	5.9
67	99.7	0.79	0.40	317	317	5.9	5.9
68	99.2	0.49	0.41	328	328	5.9	5.9
69	100.0	1.21	0.41	315	315	5.9	5.9
70	99.8	0.79	0.40	326	326	5.9	5.9
71	100.0	0.49	0.41	340	340	5.9	5.9
72	100.0	1.21	0.41	310	310	5.9	5.9
73	99.8	0.79	0.40	320	320	5.9	5.9
74	100.0	0.49	0.41	332	332	5.9	5.9

【0120】上記の結果から、用いたSiC粉末の平均粒径が大きくなるほど、複合材料の熱伝導率が增大することが分る。また、複合材料Aよりも複合材料Bの方が、熱伝導率が高いことが分る。

【0121】実施例15

SiC原料粉末として、SiC単結晶ウエハの粉碎粉を用いた以外は、実施例14と同様に複合材料A及びBを作製した。即ち、昇華法により作製した直径50mm、厚さ10mmのSiC単結晶ウエハを粉碎し、平均粒径が200、300、500 μm の各SiC粉末を作製した。粉碎前のウエハの熱伝導率は、490W/mKであった。複合材料Aの各試料75～77及び複合材料Bの各試料78～83について、それぞれSiC粉末の平均粒径と共に組成を下記表26に示す。

【0122】

【表26】

試 料	密 度 (%)	炭化物 (vol%)	層厚 (μm)	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/C)	
				面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
75	100.0	1.21	0.41	378	378	5.9	5.9
76	100.0	0.79	0.40	387	387	5.9	5.9

32
*レーザーフラッシュ法により熱伝導率を測定した。また、直径5mm×厚み10mmに切り出し、密度を測定した後、差動トランス式熱膨張係数測定装置により熱膨張係数を測定した。尚、これらの試料の切り出しは、複合材料の厚み方向と試料の厚み方向が一致する方向、及び複合材料の厚み方向と試料の厚み方向が垂直になる方向、それぞれについて行った。また、各試料のSiC粒子と金属との界面を透過電子顕微鏡により観察して、炭化物(TiC)層の厚さを測定した。得られた結果を下
10 記表25に示す。

【0119】

【表25】

試 料	SiC粒径 (μm)	SiC量 (vol%)	Ag量 (vol%)	Ag口ウ量 (vol%)
75(材料A)	200.0	70.4	12.5	17.2
76(材料A)	300.0	70.7	18.0	11.3
77(材料A)	500.0	70.9	22.1	7.0
78(材料B)	試料75に純Agを溶浸			
79(材料B)	試料76に純Agを溶浸			
80(材料B)	試料77に純Agを溶浸			
81(材料B)	試料75に純Cuを溶浸			
82(材料B)	試料76に純Cuを溶浸			
83(材料B)	試料77に純Cuを溶浸			

【0123】得られた複合材料A、Bの各試料について、実施例14と同様に、密度、熱伝導率、熱膨張係数を測定した。また、各試料のSiC粒子と金属との界面を透過電子顕微鏡により観察して、炭化物(TiC)層の厚さを測定した。得られた結果を表27に示す。この結果から分るように、SiC単結晶ウエハの粉碎粉を用いることにより、極めて高い熱伝導率が得られた。また、複合材料Aよりも複合材料Bの熱伝導率が高いことが分る。

【0124】

【表27】

33				34			
77	100.0	0.49	0.41	395	395	5.9	5.9
78	100.0	1.21	0.41	390	390	5.9	5.9
79	100.0	0.79	0.40	401	401	5.9	5.9
80	100.0	0.49	0.41	412	412	5.9	5.9
81	100.0	1.21	0.41	385	385	5.9	5.9
82	100.0	0.79	0.40	391	391	5.9	5.9
83	100.0	0.49	0.41	399	399	5.9	5.9

【0125】実施例16

原料粉末として、平均粒径20～100 μ mのSiC粉末(6H型)、平均粒径100 μ mのAg粉末(99.9%)、及び平均粒径100 μ mのAgロウ粉末(98wt%Ag-2wt%Ti)を用意した。上記SiC粉末を直径20mmのカーボンモールド型に装填し、ホットプレス装置を用いて、0.1MPaのArガス雰囲気下に温度2300℃、圧力50MPaで2時間ホットプレス焼結して、相対密度70%のSiC多孔体を作製した。下記表28に、用いたSiC粉末の平均粒径と得られた各多孔体の平均細孔径を示す。

【0126】次に、上記Ag粉末とAgロウ粉末を下記*

試料	SiC粒径 (μ m)	平均細孔径 (μ m)	SiC量 (vol%)	Ag量 (vol%)	Agロウ量 (vol%)	溶浸圧力 (Pa)
84	20.0	5.0	69.7	0.0	30.3	0.0133
85	20.0	5.0	69.7	0.0	30.3	1 \times 10 ⁵
86	20.0	5.0	69.7	0.0	30.3	5 \times 10 ⁵
87	20.0	5.0	69.7	0.0	30.3	10 \times 10 ⁵
88	100.0	20.0	70.0	5.0	25.0	0.0133
89	100.0	20.0	70.0	5.0	25.0	1 \times 10 ⁵
90	100.0	20.0	70.0	5.0	25.0	2 \times 10 ⁵
91	100.0	20.0	70.0	5.0	25.0	10 \times 10 ⁵

【0128】このようにして作製した複合材料の各試料84918について、直径10mm×厚み2mmに切り出し、密度を測定した後、レーザーフラッシュ法により熱伝導率を測定した。また、直径5mm×厚み10mmに切り出し、密度を測定した後、差動トランス式熱膨張係数測定装置により熱膨張係数を測定した。尚、これらの試料の切り出しは、複合材料の厚み方向と試料の厚み方向が一致する方向、及び複合材料の厚み方向と試料の*

*表28に示す所定の組成に混合し、圧力800MPaでプレス成形した。得られた成形体を前記SiC多孔体上に乗せ、1 \times 10⁻⁵ torrの真空中、1000℃で1時間加熱して成形体を溶融させ、溶融金属を多孔体中に含浸させた。また、同様に成形体を乗せた前記SiC多孔体を1 \times 10⁻⁵ torrの真空中、1000℃に昇温後、Arガスを導入して下記表28に示す圧力で加圧した状態で1時間加熱保持し、成形体を溶融させ、溶融金属を多孔体中に含浸させた。

【0127】

【表28】

30※厚み方向が垂直になる方向、それぞれについて行った。また、各試料のSiC粒子と金属との界面を透過電子顕微鏡により観察して、炭化物層の厚さを測定した。得られた結果を下記表29に示す。この結果から、ガス圧を付加することにより、複合材料の相対密度が向上し、熱伝導率も高くなった。

【0129】

【表29】

試料	密度 (%)	炭化物 (vol%)	層厚 (μ m)	熱伝導率(W/mK)		熱膨張係数(ppm/℃)	
				面内方向	厚み方向	面内方向	厚み方向
84	95.9	2.16	0.07	250	250	5.9	5.9
85	97.8	2.16	0.07	271	271	5.9	5.9
86	100.7	2.16	0.07	288	288	5.9	5.9
87	100.7	2.16	0.07	288	288	5.9	5.9
88	97.9	1.78	0.30	282	282	5.9	5.9
89	98.3	1.78	0.30	296	296	5.9	5.9
90	100.4	1.78	0.30	312	312	5.9	5.9
91	100.4	1.78	0.30	312	312	5.9	5.9

【0130】

【発明の効果】本発明によれば、高価なダイヤモンドを使用せずに、熱膨張係数が小さく且つ熱伝導率が比較的

高い複合材料を提供することができる。また、本発明の複合材料を用いて、熱伝導率がダイヤモンド並に高く、熱膨張係数が半導体素子に近いヒートシンク部材を作製

することができる。このヒートシンク部材を用いることによって、半導体レーザーやマイクロ波デバイス、各種LSIなどの性能を、最大限に発揮させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のAg-C系複合材料の代表的な組織の光学顕微鏡写真（100倍）である。

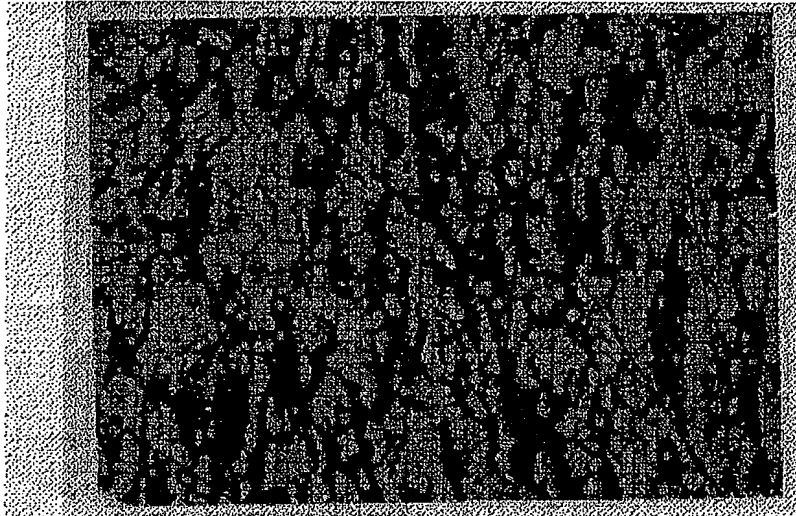
【図2】本発明の複合材料からなるヒートシンクを用い*

*たパッケージの具体例を模式的に示す断面図である。

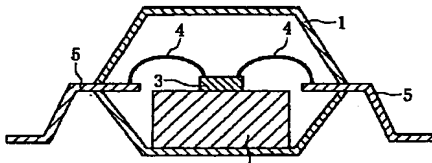
【符号の説明】

- 1 パッケージ
- 2 ヒートシンク
- 3 半導体素子
- 4 ボンディングワイヤ
- 5 リードフレーム

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I
C 0 4 B 35/56

テーマワード (参考)

1 0 1 L
1 0 1 S
1 0 1 X
B

35/80

Fターム(参考) 4G001 BA22 BA60 BA61 BA69 BA86
BB22 BB24 BB25 BB61 BB69
BB86 BC23 BC52 BC54 BC71
BC73 BD01 BD03 BD05
4G032 AA04 AA32 AA33 AA41 AA44
AA45 AA52 BA00 GA06 GA12
GA19 GA20